

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO 20 JAN 200

10/521917

REC'D 15 AUG 2003
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 34 825.1

Anmeldetag: 31. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: DyStar Textilfarben GmbH & Co Deutsch-
land KG, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Färben mit Schwefel- und
Schwefelküpenfarbstoffen

IPC: D 06 P 5/20

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Beschreibung

5 Verfahren zum Färben mit Schwefel- und Schwefelküpenfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit Schwefel- und Schwefelküpenfarbstoffen

10 Unter der Gruppe der Schwefel- bzw. Schwefelküpenfarbstoffe (nachstehend nur Schwefelfarbstoffe genannt) fasst man Farbstoffe des gleichen Herstellungsprinzips und der gleichen Färbeweise zusammen. Die

15 Schwefelfarbstoffe entstehen durch Umsetzung geeigneter organischer Substanzen mit Schwefel, Alkalisulfiden oder Alkalipolysulfiden. Die entstehenden Produkte enthalten sich wiederholende organische

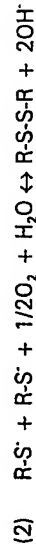
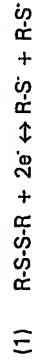
Strukturelemente, die über Disulfidgruppen miteinander verbunden sind. Die chemische Konstitution ist in den meisten Fällen nicht mit Sicherheit bekannt.

Zum Zweck des Färbens werden die Schwefelfarbstoffe unter Anwendung unterschiedlicher Reduktionsverfahren reduziert, wobei ein Teil der

20 Disulfidbrücken reduktiv gespalten wird (siehe Gleichung 1). Die entstehenden Produkte besitzen niedrigere molare Massen, sind in wässriger alkalischer Lösung löslich und können zum Zwecke des Färbens eingesetzt werden, da sie auch eine Affinität zu Fasern, z.B. Cellulosefasern, aufweisen.

In Gegenwart von Luftsauerstoff erfolgt eine mehr oder weniger vollständige

25 Rückoxidation des Farbstoffs entsprechend Gleichung 2.



30 Da beim Färbeprozess das den reduzierten Farbstoff enthaltende Färbebad gegen unerwünschte Oxidation des Farbstoffs durch Luft geschützt werden muss,

werden der Reduktionschemikalien ins Färbebad gegeben oder es erfolgt eine weitergehende kathodische Farbstoffreduktion während der

Farbstoffherstellung bzw. Vorbereitung der Färbeflotte (siehe WO 99/11716).

Bei der Arbeitsweise nach WO 99/11716 kann bei der Herstellung der

5 reduzierten Farbstoffe und bei deren Einsatz in kontinuierlichen Färbverfahren auf den weiteren Einsatz von Reduktionsmitteln verzichtet werden, wenn die angewandte Farbstoffkonzentration ausreichend hoch ist, z.B. 50 g/l fester Schwefelfarbstoff, so dass die mit dem reduzierten Farbstoff in die

10 Farbstoffflotte eingebrachten Reduktionsäquivalente den störenden Einfluss der Lufoxidation kompensieren können. Eine solche Vorgangsweise ist insbesondere für die Herstellung relativ konzentrierter Produkte bzw. Farbstoffflotten geeignet,

welche beim kontinuierlichen Färben auch nur eine kurze Zeit der oxidativen Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt sind. Bei einem Inhalt des Färbechassis von 25 l ist bei einer üblichen Warengeschwindigkeit von 60 m/min, einem Laufmetergewicht von 200 g/m und einer Flottenaufnahme von 80% das Chassisvolumen innerhalb von weniger als 3 min ausgetauscht.

Für die Anwendung von Schwefelfarbstoffen in der Ausziehfärberei, z.B. auf Färbeapparaten, Jet-Färbeanlagen etc., wozu sinngemäß auch die kontinuierlich arbeitenden Kettgarnfärbeanlagen zur Denimherstellung zu zählen sind, stellt der

20 Stand der Technik keine entsprechende Arbeitsweise zur Verfügung.

Durch die lange Färbezeit ergeben sich lange Verweilzeiten des Farbstoffs im Färbebad, welches während dieser Zeit andauernder oxidativer Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt ist. Zusätzlich sind die bei der Ausziehfärberei

25 eingesetzten Farbstoffkonzentrationen bereits bei Färbebeginn relativ niedrig und sinken aufgrund des Badauszugs während des Färbvorgangs weiter ab. Die Instabilität des Färbebads gegenüber unerwünschter Lufoxidation nimmt daher mit zunehmender Färbedauer immer mehr zu.

Zur Verdeutlichung dient bei einer dunklen Färbung im Ausziehverfahren folgende Berechnung eines typischen Beispiels:

30 Pro kg zu färbendes Fasermaterial befinden sich bei einem Flottenverhältnis von 1:10 bei einer Farbtiefe von 5% (berechnet als fester Schwefelfarbstoff)

insgesamt 50 g Farbstoff in 10 l Färbbad, so dass eine Anfangskonzentration von 5 g/l als Anfangskonzentration errechnet wird. Legt man für den Färbeprozess einen Badauszug von 70 % zugrunde, so hat am Ende des Färbvorgangs die Konzentration an Farbstoff auf 1,5 g/l Farbstoff abgenommen.

Bei den Färbverfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, kann in der Ausziehfärberei eine Badstabilisierung gegenüber oxidativen Einflüssen daher nur durch den Zusatz entsprechender Mengen an Reduktionschemikalien wie Glucose oder Hydroxyacetone erfolgen.

Wird auf den Einsatz dieser Zusätze verzichtet, so erfolgt während des

Färbeprozesses unkontrollierte Rückoxidation des Schwefelfarbstoffs. Mangelnde Reproduzierbarkeit der Farbtiefe, Ungleichheiten und schlechte Reibechtheiten werden als Folge beobachtet.

Bei Kettfärbearbeiten sind relative hohe Einsatzkonzentrationen an Farbstoff üblich (50 g/l fester Farbstoff) und relativ hohe Flottenvolumina in der Färbearbeit vorhanden, so dass eine höhere Badstabilität gegenüber

Luftoxidation zu bestehen scheint. Bei diesen Färbetechniken wird aber eine sehr lange Verwendungszeit der Bäder gefordert, da üblicherweise mit nasser Ware ins Färbbad eingegangen wird und daher nur geringe Mengen an Färbeflotte aus den Färbbädern ausgetragen werden. Bei einem Badvolumen von 4000 l und

einer Produktionsmenge von 15000 kg Kettgarn pro Tag ergeben sich bei einem Abquetscheffekt von 70 % beim Vornetzen und von 95 % beim Färben

$15000 \times 0.25 = 3750$ l Flottenverbrauch pro Tag, so dass für die Färbeflotte eine durchschnittliche Verweilzeit in der Anlage von 1 Tag errechnet wird. Wird hier auf den Einsatz von Reduktionsmitteln verzichtet, so wären sogenannte

Endenabläufe, das heisst Farbtonschankungen innerhalb einer Färbepartie von z.B. 20000 m Länge unvermeidbar.

In der Literatur wurden auch Möglichkeiten zum Einsatz indirekter kathodischer Reduktionsverfahren vorgeschlagen. Siehe beispielsweise Textilveredlung 32 (1997) 204-209, Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 1243-1250,

Recent Res. Devel. in Electrochem. 1 (1998) 245-264 und WO 90/15182. Bei diesen Verfahren übernimmt ein regenerierbares Redoxsystem die Aufgabe des löslichen Reduktionsmittels, so dass die geforderte Badstabilität gewährleistet

solche Systeme sind anthrachinoide Körper, Eisenkomplexe mit Aminen oder Hydroxycarbonsäuren. Auch bei diesen Verfahren kann aber auf den Einsatz von Chemikalien nicht verzichtet werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass Schwefelfarbstoffe die Aufgabe eines Mediators auch bei Ausziehfärbungen übernehmen können und ausreichende Badstabilität erreicht werden kann, wenn eine laufende Regeneration des Reduktionszustandes erreicht werden kann. Dies wird gemäss vorliegender Erfindung dadurch erreicht, dass während des Färbvorgangs eine ausreichende Zirkulation des Färbbads durch eine in geeigneter Weise angekoppelte Elektrolysezelle ermöglicht wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit Schwefelfarbstoffen mit Regeneration des Färbbadredoxpotentials, das dadurch gekennzeichnet ist, dass während des Färbvorgangs die Färbeflotte zwischen Färbearbeit und einer angekoppelten Elektrolysezelle zirkuliert und der im Färbbad unerwünscht oxidierte Schwefelfarbstoff in der Elektrolysezelle kathodisch reduziert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise als Ausziehverfahren, aber auch nach dem Kontinue-Verfahren ausgeführt werden. Als Färbearbeiten kommen dementsprechend im Ausziehverfahren Färbearbeiten, wie zum Beispiel Garnfärbearbeit, Haspelkufe, Baumfärbearbeit, Jet- oder Overflowfärbearbeit zum Einsatz. Für das Kontinue-Verfahren werden dagegen die für dieses Verfahren üblichen Färbearbeiten verwendet.

Die Zirkulation des Färbbades zwischen Färbearbeit und Elektrolysezelle hat entsprechend der Farbstoffkonzentration und der oxidativen Last zu erfolgen. Bei hoher oxidativer Last und geringer Farbstoffkonzentration hat die Zirkulation größere Volumensströme zu erreichen, als bei hoher Farbstoffkonzentration und geringer Sauerstoffbelastung.

Der kathodisch reduzierte Farbstoff gelangt von der Elektrolysezelle zur Färbearanlage, das teloxidierte Färbad fließt von der Färbearanlage zur Elektrolysezelle. Der erforderliche Flottenaustausch in l/min zwischen Elektrolysezelle und Färbearanlage hängt dabei von mehreren Rahmenbedingungen ab. Dazu gehören beispielsweise Farbstoffkonzentration, gewünschter Reduktionsgrad in der Färbearanlage, maximaler Reduktionsgrad der bei einem Schwefelfarbstoff durch kathodische Reduktion erreicht werden kann, färbetechnisch erforderlicher Mindestreduktionsgrad des Schwefelfarbstoffs, zellentechnisch anwendbare Stromdichte und auch der Sauerstoffeintrag in die Färbearanlage (oxidative Last).

Bei den hohen Konzentrationen an Schwefelfarbstoff, wie sie in Kettgarnfärbeprozessen üblich sind, kann auch eine chargenweise Regeneration des Schwefelfarbstoffes und damit eine intermittierende Badzirkulation durchgeführt werden.

Bei Kenntnis der vorliegenden Erfindung und der genannten wesentlichen Rahmenbedingungen kann der erforderliche Stoffaustausch zwischen Zelle und Färbearparat auch von einem Durchschnittsfachmann ohne weiteres berechnet werden.

Geht man beispielsweise von einer für die Kompensation des Sauerstoffeintrags einzubringenden Stromstärke von 10A pro kg Färbegut aus und setzt die in der Färbadbadzirkulation verfügbare Menge an Farbstoff mit 0,01 mol/l an, so ist eine Färbadbadzirkulation von 5l/min erforderlich, um den in der Zelle erreichten Umsatz nicht über 10% der vorhandenen Farbstoffkonzentration ansteigen zu lassen. Bei einer Zirkulationsleistung von 10l/min kg verändert sich die Farbstofflösung im Reduktionszustand nur um 5%.

Je nach Rahmenbedingungen bewegt sich der Flottenaustausch bezogen auf ein kg Färbegut zwischen 0,5l/min kg und 100l/min kg, bevorzugt zwischen 1 und 50 l/min kg und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 30l/min kg.

Die Farbstoffkonzentration im Färbad beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt 0,5 bis 100g/l Reinfarbstoff, besonders bevorzugt 5 bis 50g/l Reinfarbstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise bei Temperaturen von 20 bis 135°C durchgeführt, wobei 60 bis 95°C besonders bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf den Färbeprozess durch Steuerung des Redoxpotentials Einfluss genommen. Dieses geschieht durch Einstellen des Zellenstroms, wodurch das Redoxpotential im Färbad innerhalb gewisser Potentialgrenzen verändert bzw. geregelt werden kann. Der einstellbare Potentialbereich wird durch den verwendeten Schwefelfarbstoff, dessen Konzentration, sowie auch durch pH und Färbetemperatur festgelegt.

Der Zellenstrom wird insbesondere durch den Sauerstoffeintrag definiert und bewegt sich bei üblichen Färbearanlagen zwischen 0,5 und 50 A/kg, bevorzugt zwischen 1 und 10 A/kg. Durch Anwendung geeigneter Maßnahmen, wie Schutzgasatmosphäre aus zum Beispiel Stickstoff können die Werte abgesenkt werden.

Der pH-Wert des Färbades liegt zum Beispiel zwischen 9 und 14, bevorzugt zwischen 11 und 13.

Das Redoxpotential im Färbad wird durch den Farbstoff und den gewünschten Färbefall definiert und liegt zwischen ~ 300mV und ~ 900mV, bevorzugt zwischen ~ 400mV und ~ 700mV.

An die Färbearanlage ist eine Elektrolysezelle mit einer Flottenzirkulation gekoppelt. Als Elektrolysezellen können übliche, bei Zellenherstellern bzw. im Handel erhältliche Elektrolysezellen verwendet werden. Es können Normal- oder auch Mehrkathodenzellen zum Einsatz kommen. Um anodische Rückoxidation des Schwefelfarbstoffes zu vermeiden, ist die Elektrolysezelle aber bevorzugt als geteilte Zelle ausgeführt, wobei wiederum besonders bevorzugt Membranelektrolysezelle verwendet wird. Ganz besonders bevorzugt dient eine Kationenaustauschermembran als Separator.

7
Als Leitelektrolyt werden bevorzugt alkalische Lösungen, die alkalische Lösungen von Alkalisalzen, insbesondere von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Soda, Kochsalz oder Glaubersalz, verwendet. Besonders bevorzugt wird die zum Färbebad zugesetzte Lauge, vorteilhaft Natronlauge, Kalilauge oder Soda verwendet. Auch die beim Färben zugesetzten Salze, bevorzugt Kochsalz oder Glaubersalz können die Leitfähigkeit als Elektrolyten verbessern.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne Einschränkung für alle Schwefelfarbstoffe verwendet werden. Einsetzbar sind sowohl oxidierte Farbstoffe, Filterkuchen aus der Synthese, wie auch kathodisch oder chemisch vorreduzierte Farbstoffe und Farbstoffzubereitungen. Besonders bevorzugt werden durch kathodische Reduktion erzeugte Schwefelfarbstoffe, wie sie zum Beispiel in DE-A 1 906 083 oder WO 99/11716 beschrieben sind, eingesetzt.

15 Gemäß erfindungsgemäßem Verfahren können alle Fasermaterialien gefärbt werden, die grundsätzlich mit Schwefelfarbstoffen färbbar sind. Dies sind insbesondere Fasermaterialien aus Cellulose und Polyamid, sowie aus Cellulose/Polyester- und Cellulose/Polyamid-Mischungen. Fasermaterialien bedeuten bevorzugt textile Fasermaterialien.

20 Beim Färben mit Schwefelfarbstoffen wird ins Färbebad eingetragener Luftsauerstoff durch den vorhandenen reduzierten Schwefelfarbstoff reduziert. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Redoxverhalten der Schwefelfarbstoffe, welches durch mehrere Reduktionsstufen charakterisiert ist (siehe zum Beispiel Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 1243-1250 und Recent Res. Devel. in Electrochem. 1 (1998) 245-264), durch Arbeiten mit ausreichender Zellenzirkulation und kathodischer Nachreduktion des oxidierten Schwefelfarbstoffes vorteilhaft ausgenutzt, so dass stabile Badzustände realisiert werden.

30 Der Schwefelfarbstoff übernimmt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Aufgabe der bisher bei Ausziehverfahren unverzichtbaren Reduktionsmittel oder kathodisch regenerierbarer Mediatoren. Auf den Einsatz von Chemikalien, die

8 Kosten der Beschaffung und Abwasserentsorgung verursachen, kann daher verzichtet werden und man erhält eine vorteilhafte ökologische Gesamtbilanz. Unerwarteterweise genügen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits die geringen Konzentrationen an Schwefelfarbstoff, wie sie bei Ausziehverfahren eingesetzt werden. Ganz besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren bei Färben auf stehendem Bade, wo lediglich der mit der Ware ausgetragene Schwefelfarbstoff zum Färbebad nachgesetzt werden muss.

10 Die folgenden Anwendungsbeispiele 1 - 3 zeigen typische Möglichkeiten für das erfindungsgemäße Verfahren. Um dessen Effekt deutlich zu demonstrieren, wurden die Musteraufärbungen mit oxidiertem Schwefelfarbstoff begonnen, welcher zum Färben nicht unmittelbar geeignet ist und erst nach kathodischer Reduktion auf das Material aufziehen kann.

15 Anwendungsbeispiel 1 - Färben im Ausziehverfahren mit Sulfur Black 1

Als Elektrolysezelle wird eine durch eine Kationenaustauschermembrane geteilte Zelle verwendet.

20 Kathode: Edelstahlkathoden, Gesamtfläche (Oberfläche) Kathode 0,43 m² Fläche, Volumen insgesamt 2 l.

Anode: Edelstahlplatte mit 0,01 m² Fläche. Volumen 0,3 l.

Als Anolyt wird 0,1 M NaOH verwendet.

Zellenstrom: 0,9 A, Zellenspannung zwischen 2,7 V und 4,1 V

25 Das Färbebad (2 l Gesamtvolumen) wird mit 150 ml/min durch den Kathodenraum gepumpt, so dass eine laufende Regeneration des Färbebads durch Austausch mit dem Katholyten erfolgt.

Färbebad-/Katholytzusammensetzung:

30 10 g/l Paste Cassulfon® Carbon CMR der Firma DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG
0,6 g/l Netzmittel

3 g/l NaOH

Im Färbegrad befindet sich ein gebleichtes Baumwollgestrick (Muster 1) mit einer Masse von 6,9 g. Die Flottenumwälzung und Beheizung erfolgt durch einen Magnetrührer.

5 Die Katholyttemperatur wird auf 70°C gebracht. Während einer Elektrolysezeit von 197 min sinkt das Redoxpotential von – 259 mV (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) Referenz) auf – 499 mV. Das gefärbte Muster 1 wird entnommen, mit Wasser gespült und entsprechend den üblichen Verfahren mit Peroxid/Essigsäure oxidiert.

10 Ins Färbegrad wird ein weiteres Muster (Muster 2, Masse 6,9 g) eingebracht und 30 min unter Fortsetzen des Elektrolyseprozesses gefärbt. Das Redoxpotential sinkt bis auf – 545 mV. Das Muster 2 wird nach 30 min entnommen und wie bereits beschrieben fertiggestellt.

Der pH-Wert des Färbegrads liegt bei ca. 12,2

15 Die Farbtiefe kann durch Farbortmessung beschrieben werden.

Ergebnisse:

Wie die L-Werte zeigen ist Muster 2 dunkler, obwohl die Färbzeit kürzer war.

20 Dies ist auf den weiteren Aufbau des Redoxpotentials im Färbegrad zurückzuführen. Trotz der niedrigen Farbstoffkonzentration kann damit die erfolgreiche Farbstoffreduktion unter den Bedingungen des Ausziehfärbens bestätigt werden.

	L-Wert (Helligkeit)	a-Wert (rot-grün)	b-Wert (gelb-blau)
Muster 1	26,06	-1,02	-3,42
Muster 2	22,07	-1,34	-2,66

Anwendung Beispiel 2 - Färben im Ausziehverfahren mit Sulfur Black 1

Als Elektrolysezelle wird eine durch eine Kationenaustauschermembrane geteilte Zelle verwendet.

5 Kathode: Edeltstahlkathoden, Gesamtfläche (Oberfläche) Kathode 0,43 m² Fläche, Volumen insgesamt 2 l.

Anode: Edeltahlplatte mit 0,01 m² Fläche. Volumen 0,3 l.

Als Anolyt wird 0,1 M NaOH verwendet.

Zellenstrom: 0,9 A, Zellenspannung zwischen 3,0 V und 4,7 V

10

Das Färbegrad (2 l Gesamtvolumen) wird mit 150 ml/min durch den

Kathodenraum gepumpt sodaß eine laufende Regeneration des Färbegrads durch Austausch mit dem Katholyten erfolgt.

Färbegrad-/Katholytzusammensetzung:

15 10,5 g/l Paste Cassulphon® Carbon CMR der Firma DyStar Textilfarben GmbH &

Co. Deutschland KG

0,6 g/l Netzmittel

3 g/l NaOH

Im Färbegrad befindet sich ein gebleichtes Baumwollgestrick (Muster 3) mit einer

20 Masse von 6,8 g. Die Flottenumwälzung und Beheizung erfolgt durch einen Magnetrührer.

Die Katholyttemperatur wird auf 62 - 64 °C gebracht. Während einer

Elektrolysezeit von 175 min sinkt das Redoxpotential von – 309 mV (vs.

25 Ag/AgCl, 3 M KCl Referenz) auf – 440 mV. Das gefärbte Muster 3 wird entnommen, mit Wasser gespült und entsprechend den üblichen Verfahren mit Peroxid/Essigsäure oxidiert.

Ins Färbegrad wird ein weiteres Muster (Muster 4, Masse 7,0 g) eingebracht und 80 min unter Fortsetzen des Elektrolyseprozesse gefärbt. Das Redoxpotential ist während dieser Zeit bei – 437 - -431 mV. Das Muster 4 wird nach 80 min entnommen und wie bereits beschrieben fertiggestellt.

30 Der pH-Wert des Färbegrads liegt bei ca. 12,1 – 12,2.

Die Farbtiefe kann durch Farbortmessung beschrieben werden.

Ergebnisse:

Wie die L-Werte zeigen ist Muster 4 dunkler, obwohl die Färbezeit kürzer war. Dies ist auf den weiteren Aufbau des Redoxpotentials im Färbebad zurückzuführen. Trotz der niederen Farbstoffkonzentration kann damit die erfolgreiche Farbstoffreduktion unter den Bedingungen des Ausziehfärbens bestätigt werden.

	L-Wert (Helligkeit)	a-Wert (rot-grün)	b-Wert (gelb-blau)
Muster 3	38,00	-1,05	-3,71
Muster 4	31,58	0,97	-3,64

10 Anwendungsbeispiel 3 - Färben auf einer Labor-Denimfärbeanlage

Elektrolysezelle:

Als Elektrolysezelle wird eine durch eine Kationenaustauschermembrane geteilte Zelle verwendet.

15 Kathode: Edelstahlkathoden, Gesamtfläche (Oberfläche) Kathode 1 m², Volumen Katholyt insgesamt 10 l.

Anode: Ti-Elektrode mit Mischoxidbeschichtung, Streckmetall mit 0,04 m² geometrischer Fläche. Volumen 1,5 l.

Als Anolyt wird 1 M NaOH verwendet.

20 Zellenstrom: 10 A, Zellenspannung zwischen 3,0 V und 4,7 V

25 Eine Looptex-Laborfärbeanlage für Denimfärbungen wird als Färbeanlage an die Zelle gekoppelt. Nach einer Elektrolysezeit von 17,5 Std. bei 10 A (75 Ah) zum Erreichen des Färbepotentials wird ein Teil des Katholyts (4 l) aus der Zelle in die Färbeanlage gepumpt und bei einer Temperatur von 50 °C (-491 mV) wird Muster 5 bzw. bei 80 °C (-557 mV) Muster 6 gefärbt (Garnstränge mit einer Länge von 150 m, Baumwollgarn roh).

Färbeprozess: Vornetzen (3 g/l Netzmittel), Abquetschen, Tauchen in der Schwefelküpfe, Abquetschen, Luftoxidieren, anschließend wird in kaltem Wasser gespült.

Nach den Färbungen 5 und 6 wird das Färbebad in die Zelle zurückgeführt und durch kathodische Reduktion wiederum reduziert.

5 Nach einer Reduktionszeit 3,7 Std. bei 10 A (3,7 Ah) wird wieder ein Teil des Zelleninhalts in die Färbeanlage gefördert und es werden die Muster 7 (57 °C, -538 mV) und 8 (83 °C, -536 mV) nach dem bereits beschriebenen Programm gefärbt.

10 Gesamtvolumen des Färbebads: 12 l

Färbebad-/Katholytzusammensetzung:

80,25 g/l Filterkuchen Sulfur Black 1 (50 % Wassergehalt)

2,0 g/l Netzmittel

4 ml/l 50%ige Natronlauge

15 Durch das Regenerieren des Badinhalts kann somit eine Aufrechterhaltung des Reduktionszustands gewährleistet werden.

Der pH-Wert des Färbebads liegt bei ca. 12,5 – 12,7.

Die Farbtiefe kann durch Farbmessung beschrieben werden.

20 Ergebnisse:

	Färbebadpotential mV	L-Wert (Helligkeit)	a-Wert (rot-grün)	b-Wert (gelb-blau)
Muster 5	-491	25,54	-1,40	-4,24
Muster 6	-567	22,18	-0,69	-3,07
Muster 7	-538	22,35	-0,85	-3,39
Muster 8	-536	18,54	-0,18	-2,29

5 Eine Lösung von 20ml/l Cassulfon® Carbon CMR der Firma DyStar Textilfarben
GmbH & Co. Deutschland KG (ca. 30-40%ige Lösung von Leuco Sulfur Black 1)
wird in Gegenwart von 20 g/l Na_2SO_4 wasserfrei bei pH 12 und Raumtemperatur
in einer Anlage entsprechend Anwendungsbeispiel 1 elektrolysiert. Als Analyt
wird wiederum Natronlauge (40g/l NaOH) verwendet. Die Lösung des reduzierten
Schwefelfarbstoffes weist am Beginn der Elektrolyse bei der iodometrischen
10 Titration einen Gehalt an Reduktionsmitteläquivalenten von 0,075 mol/l auf.
Die kathodische Reduktion wird entsprechend dem niedrigen Gehalt an
Schwefelfarbstoff im Katholyt bei einer Stromdichte von 0,26 mA/cm²
durchgeführt. Die Elektrolyse wird bei einem analytisch festgestellten Gehalt von
0,125 mol/l beendet. Die Lösung weist nun einen Gehalt an Reduktionsmittel-
15 äquivalenten von 335 Ah bezogen auf 1kg festen Schwefelfarbstoff auf. Die so
hergestellte Lösung des Schwefelfarbstoffes kann direkt zum Färben,
beispielsweise wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, verwendet werden.

20

1. Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit Schwefelfarbstoffen mit
Regeneration des Färbepotentials, dadurch gekennzeichnet, dass
5 während des Färbeprozesses die Färbeflotte zwischen Färbearbeitung und einer
angekoppelten Elektrolysezelle zirkuliert und der im Färbepotential unerwünscht
oxidierte Schwefelfarbstoff in der Elektrolysezelle kathodisch reduziert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
10 Färbepotential durch den Zellenstrom geregelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als
Elektrolysezelle eine geteilte Elektrolysezelle, besonders vorteilhaft eine
Membranelektrolysezelle, verwendet wird.
- 15 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass als Elektrolyt alkalische Lösungen, besonders bevorzugt
alkalische Lösungen von Alkalisalzen, insbesondere von Natriumhydroxid,
Kaliumhydroxid, Soda, Kochsalz oder Glaubersalz, verwendet werden.
- 20 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass die Farbstoffkonzentration im Färbepotential 0,5 bis 100g/l
Reinfarbstoff, besonders bevorzugt 5 bis 50g/l Reinfarbstoff, beträgt.
- 25 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, dass es bei Temperaturen von 20 bis 135°C, besonders
bevorzugt 60 bis 95°C, durchgeführt wird.
- 30 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, dass als Fasermaterialien solche aus Cellulose oder Polyamid
oder aus Cellulose/Polyester- oder Cellulose/Polyamid-Mischungen eingesetzt
werden.

Zusammenfassung

Verfahren zum Färben mit Schwefel- und Schwefelkuppenfarbstoffen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit Schwefelfarbstoffen mit Regeneration des Färbegradredoxpotentials, dadurch gekennzeichnet, dass während des Färbevorganges die Färbeflotte zwischen Färbearlage und einer angekoppelten Elektrolysezelle zirkuliert und der im Färbegrad unerwünscht oxidierte Schwefelfarbstoff in der Elektrolysezelle
- 10 kathodisch reduziert wird.

BEST AVAILABLE COPY